

DERWENT-ACC-NO: 1989-097184

DERWENT-WEEK: 198913

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New cyanine dye for near IR optical recording
media -
prep'd. by reacting alkyl-tri:methyl-
chloro:indolenium
salt and anilino-anilino:pentadiene, then
reacting prod.
with indolenium salt

PATENT-ASSIGNEE: RICOH KK[RICO]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0086129 (April 8, 1987) , 1987JP-0330676
(December 26,
1987)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|----------------|-------------------|----------|
| PAGES MAIN-IPC | | |
| JP 01045473 A | February 17, 1989 | N/A |
| 006 N/A | | |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO |
|-------------------|-----------------|----------------|
| APPL-DATE | | |
| JP 01045473A | N/A | 1987JP-0330676 |
| December 26, 1987 | | |

INT-CL (IPC): B41M005/26, C07D209/08 , C09B023/00 , G11B007/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01045473A

BASIC-ABSTRACT:

A cyanine dye of formula (I) is new, where R1 = lower alkyl, R2 = H, acetyl or lower alkyl, R3 = Halogen and X(-) = acid anion.

Reaction of an equiv. mol. of a 1-alkyl-2,3,3-trimethyl -5-chloroindolenium salt of formula (II) and 1-anilino -5-anilinopenta- 1,3-diene hydrochloride (V) and reaction of an equivalent mol of the resultant cpd. of formula (III) and an

indolenium salt deriv. of formula (IV) give a cpd. of formula (I).

USE/ADVANTAGE - New cyanine dyes with absorption peaks in the near IR region,
chemical stability and excellent solubilities in organic solvents.
Useful for
materials for optical information recording media written by laser beams and
read by changes in reflected light.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: NEW CYANINE DYE INFRARED OPTICAL RECORD MEDIUM

PREPARATION REACT

ALKYL TRI METHYL CHLORO INDOLENIUM SALT ANILINO ANILINO
PENTADIENE

REACT PRODUCT INDOLENIUM SALT

DERWENT-CLASS: E23 G06 L03 P75 T03 W04

CPI-CODES: E25-B; G06-C06; G06-D07; G06-F05; L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B01B; W04-C01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 *01*

Fragmentation Code

D014 D016 D019 D022 D029 D601 D602 H1 H181 H2
H201 H401 H481 H581 H6 H600 H602 H603 H608 H642
H7 H720 H725 J011 J271 K0 L7 L721 M1 M126
M134 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221
M222 M231 M232 M233 M240 M272 M273 M281 M283 M312
M315 M321 M332 M342 M343 M383 M391 M412 M512 M520
M530 M540 M640 M650 M710 M903 M904 N141 Q346 Q454
W001 W003 W030 W323 W335

Markush Compounds

198913-C4001-N

Registry Numbers

1704X 1724X 1711X 1714X

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-043053

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1989-073889

⑪ 公開特許公報(A) 昭64-45473

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月17日

C 09 B 23/00
B 41 M 5/26
C 07 D 209/08
G 11 B 7/24

L-7921-4H

Y-7265-2H

7306-4C

A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 シアニン色素

⑮ 特 願 昭62-330676

⑯ 出 願 昭62(1987)12月26日

優先権主張 ⑰ 昭62(1987)4月8日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭62-86129

⑳ 発 明 者 日 下 田 茂 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
㉑ 発 明 者 塩 島 勲 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
㉒ 発 明 者 鈴 木 愛 美 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
㉓ 出 願 人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
㉔ 代 理 人 弁理士 池浦 敏明 外1名

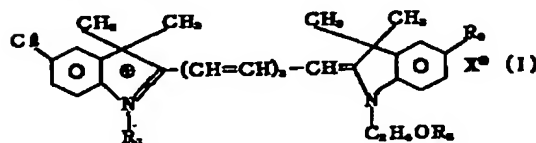
明 細 書

1. 発明の名称

シアニン色素

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)



(式中、R₁は低級アルキル基を、R₂は水素原子、アセチル基又は低級アルキル基を、R₃はハロゲン原子を、及びX⁻は酸陰イオンを、夫々表わす。)
で表わされるシアニン色素。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、近赤外領域に強大吸収波長を有する新規なシアニン色素に関し、さらに詳しくは、レーザービームにより直接記録し、反射光の変化によって情報再生を行なう光学的情報記録媒体の材料として特に有用な色素に関する。

〔従来技術〕

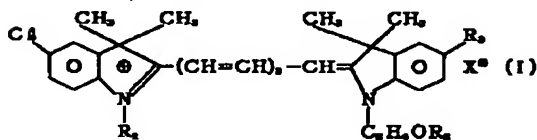
従来より、シアニン色素の薄膜を記録層として適用した光学的情報記録媒体は知られている(例えば、特開昭59-85781号公報)。このシアニン色素を用いる記録媒体は、その吸光係数が、他の近赤外領域に吸収を示す色素に比較して特に大きな値をもつため、感度(記録再生)およびS/Nが高く、しかも保存性の高い光学的情報記録媒体である。また、この記録媒体は、基本的には基板上にシアニン色素を含む薄膜を塗着、塗布などの種々の方法を用いて形成することができ、とりわけ塗布による薄膜形成は他の方法に比較して工業的に有利な方法であるといえるが、シアニン色素を有機溶剤に溶解させて溶液とする工程を必要とする。しかしながら、従来公知のシアニン色素は有機溶剤に対する溶解性が低く、また安定性に欠けるため溶解工程におけるシアニン色素の分散性及び安定性が悪くなり、これを塗布した記録媒体は記録の再生性あるいは保存性が不十分なものであった。

【目 的】

本発明は、近赤外領域に極大吸収波長を有すると共に化学的安定性及び各種有機溶剤への溶解性に優れた新規なシアニン色素を提供することを目的とする。

【構 成】

本発明によれば、一般式(I)

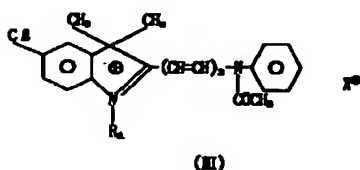
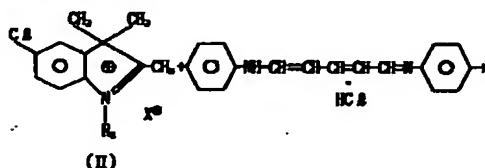


(式中、R₁は低級アルキル基を、R₂は水素原子、アセチル基又は低級アルキル基を、R₃はハロゲン原子を、及びX⁺は陽陰イオンを、夫々表わす。)で表わされるシアニン色素が提供される。

上記一般式(I)における陽陰イオンとしては、ハロゲン、アルキル硫酸塩、アリールスルフォニル基、パークロレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

- 3 -

成することができるが、本発明のシアニン色素は、左右のインドレニンの構造が異なった非対称型の色素であるので、2工程の反応で合成する。第1工程は、下式に示すように一般式(II)で示される1-アルキル-2,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウム塩と1-アニリノ-5-アニリノペンタ-1,3-ジエン塩酸塩を等モル比で反応させて、一般式(III)で示される中間体2-(6'-アセトアニリノヘキサ-1'3'5'-トリエニル)-1-アルキル-3,3-ジメチル-5-クロロインドレニウム塩を合成する。



- 5 -

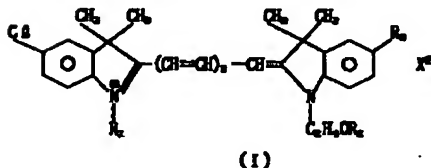
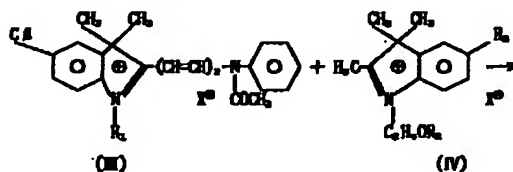
本発明の前記一般式(I)で示されるシアニン色素は、近赤外領域に極大吸収波長を有するものであり、また化学的に安定な物質である上、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどのエステル類、更にクロロホルム、1,2-ジクロルエタン、ジメチルホルムアミドなどの各種有機溶剤及びこれらの混合溶液に溶解する。

したがって、本発明のシアニン色素は、レーザービームによる記録再生用媒体として使用できる利点を有するほか、複写及び印刷用の感光体、または感光体の増感色素として、また、顕微写真の増感色素として利用でき、更に光学フィルター、ディスプレイ材料、塗料などの材料としても有効に利用できる。

本発明のシアニン色素は、従来この分野で知られている各種の製造法を応用することによって合

- 4 -

第2工程は、次の反応式に示すように、第1工程で合成した中間体(III)と一般式(IV)で示されるインドレニウム塩誘導体を等モル比で反応させることにより、本発明の一般式(I)で示されるシアニン色素が製造される。



(式中、R₁は低級アルキル基を、R₂は水素原子、アセチル基又は低級アルキル基を、R₃はハロゲン原子を、X⁺は陽陰イオンを、夫々表わす。)

上記2工程は共に、反応溶媒として無水酢酸、アルコール類を使用して70~120℃で0.5~5.0時

間反応させる。また、溶媒が無水酢酸のときは、酢酸ナトリウムを、またアルコール類のときは、酢酸ナトリウム又は第3級アミン、例えば、トリエチルアミン、ピペラジンなどの弱塩基を加えることにより、反応速度を促進することができる。

前記一般式(I)中、R₂がアセチル基のシアニン色素は、中間体(III)と1-ヒドロキシエチル-2,3,3-トリメチルインドレニウム塩誘導体(IV)とを反応溶媒である無水酢酸中で反応させることにより、合成することができる。既に、無水酢酸中で反応すると、シアニン色素が形成されると同時にヒドロキシアルキル基もアセチル化される。

原料の一般式(II)で示される1-アルキル-2,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウム塩は、4-クロロフェニルヒドラジンの塩酸塩と3-メチル-2-ブタノンとをエタノール溶液中、硫酸酸性下で煮沸還流させて、2,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウム誘導体を合成する。次にその誘導体とジアルキル硫酸又はハロゲン化アルキルとを50~120℃で0.5~5.0時間反応させること

により合成することができる。

また、原料(IV)はR₂が水素原子の場合は、2,3,3-トリメチル-5-ハロゲン化インドレニウム誘導体と2-ブロモエタノールとを反応させることにより、またR₂がアルキル基の場合は2-ブロモエタノールの代りにp-トルエンスルホン酸アルコキシエチルを100~120℃で反応させることにより、合成することができる。なおp-トルエンスルホン酸アルコキシエチルは"Organic Syntheses coll. vol. I, page 145"を参考にして、p-トルエンスルホンクロライドとエチレングリコールモノアルキルエーテルを反応させて合成することができる。

また、1-アニリノ-5-アニリノペンタ-1,3-ジエン塩酸塩は、尾形等の文獻(Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 13, P511. b(1934)を参照)の実験例を参考にして合成することができる。

本発明のシアニン色素を使用して光学的情報記録媒体を作成するには、シアニン色素を上記溶剤または混合溶剤に溶解し、その溶液を基板上に塗布して、シアニン色素を含む薄膜を形成する。基

-7-

版材料の材質としては、ガラス、石英、セラミック、プラスチック、紙、板状または筒状の金属などの一般に使用されている記録材料の支持体でよい。また、塗布の方法としては、スプレー、ローラーコーティング、ディッピングおよびスピニングなどの慣用のコーティング方法を用いることができる。

【効果】

本発明で得られる前記一般式(I)で示される新規なシアニン色素は、近赤外領域に極大波長を有すると共に化学的安定性及び各種有機溶剤への溶解性に優れたものである。

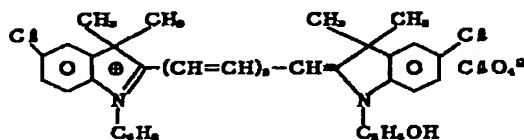
したがって、本発明のシアニン色素は、レーザービームによる記録再生用媒体として使用できる利点を有するほか、複写及び印刷用の感光体、または感光体の増感色素として、また銀塩写真の増感色素として利用でき、更に光学フィルター、ディスプレイ材料、塗料などの材料としても有効に利用できるものである。

-8-

【実施例】

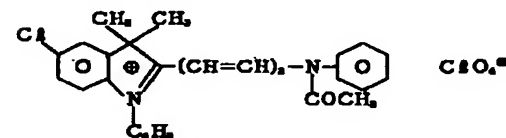
以下、実施例により本発明を詳細に説明する。
実施例1

[1-ブチル-3,3-ジメチル-5-クロロインド-1'-β-ヒドロキシエチル-3',3'-ジメチル-5'-クロロインド-2:2'-ヘプタメチンシアニンパークロレート



の製造]

原料の1つである2-(6'-アセトアニリノヘキサ-1'3'5'-トリエニル)-1-ブチル-3,3-ジメチル-5-クロロインドレニウムパークロレート



は次のように合成した。

-9-

-10-

1-ブチル-3,3-ジメチル-5-クロロインドレニウム パークロレート (融点215.5~217.0℃) 8.0g、1-アニリノ-5-アニリノベンタ-1,3-ジエン塩酸塩6.5g、無水酢酸50mlを80℃でに加熱する。酢酸ナトリウム1.9gを加えた後、105℃で2時間反応させた。冷却後反応混合物を過塩素酸ナトリウム2.8gを溶解した水溶液300mlに注いだ。析出した結晶をアセトン及びメタノールでよく洗浄した。収量2.9g、分解点198℃。

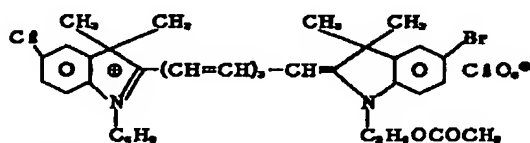
上記で得た2-(6'-アセトアニリノヘキサ-1',3',5'-トリエニル)-1-ブチル-3,3-ジメチル-5-クロロインドレニウム パークロレート 2.5g、1-β-ヒドロキシエチル-3,3-ジメチル-5-クロロインドレニウムブロマイド (融点215℃) 1.43g、n-ブタノール50mlを80℃に加熱する。酢酸ナトリウム0.4gを加えた後、105℃で2時間反応させた。冷却後、析出した結晶を濾取した後、水洗し、熱メタノールでよく洗浄した。緑色結晶が得られた。収量1.2g、分解点、208℃、エタノール中の極大吸収波長745nm。

- 11 -

ノール中の極大吸収波長745nm。

実施例3

(1-ブチル-3,3-ジメチル-5-クロロインド-1'-β-アセトオキシエチル-3',3'-ジメチル-5-プロモインド-2:2'-ヘプタメチンシアニンパークロレート



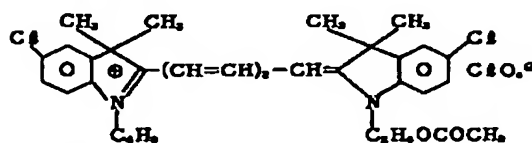
の製造]

実施例1で得た2-(6'-アセトアニリノヘキサ-1',3',5'-トリエニル)-1-ブチル-3,3-ジメチル-5-クロロインドレニウム パークロレート3.0g、1-β-ヒドロキシエチル-3,3-ジメチル-5-プロモインドレニウム ブロマイド (融点208-209℃) 2.1g、無水酢酸40ml、酢酸ナトリウム0.5gを使用して実施例2と同様に操作した。収量3.0g、分解点211℃、エタノール中の極大吸収波長747nm。

- 13 -

実施例2

(1-ブチル-3,3-ジメチル-5-クロロインド-1'-β-アセトキシエチル-3',3'-ジメチル-5-クロロインド-2:2'-ヘプタメチンシアニンパークロレート



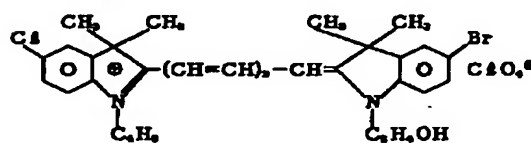
の製造]

実施例1で得た2-(6'-アセトアニリノヘキサ-1',3',5'-トリエニル)-1-ブチル-3,3-ジメチル-5-クロロインドレニウム パークロレート3.5g、1-β-ヒドロキシエチル-3,3-ジメチル-5-クロロインドレニウム ブロマイド 2.0g、無水酢酸50mlを80℃に加熱する。酢酸ナトリウム0.52gを加えた後、105℃で2時間反応させた。冷却後、過塩素酸ナトリウム0.78gを溶解させた水溶液300mlに注いだ。結晶を濾取し、よく水洗した後、熱メタノールでよく洗浄した。緑色結晶が得られた。収量1.8g、分解点198℃、エタ

- 12 -

実施例4

(1-ブチル-3,3-ジメチル-5-クロロインド-1'-β-アセトオキシエチル-3',3'-ジメチル-5-プロモインド-2:2'-ヘプタメチンシアニンパークロレート



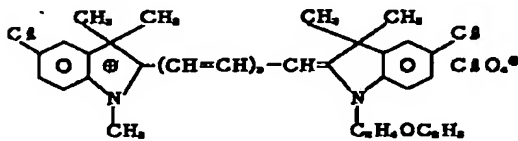
の製造]

実施例1で得た2-(6'-アセトアニリノヘキサ-1',3',5'-トリエニル)-1-ブチル-3,3-ジメチル-5-クロロインドレニウム パークロレート3.0g、1-β-ヒドロキシエチル-3,3-ジメチル-5-プロモインドレニウム ブロマイド 2.1g、n-ブタノール50mlを80℃に加熱する。酢酸ナトリウム0.5gを使用して実施例1と同様に操作した。収量2.8g、分解点216℃、エタノール中の極大吸収波長748nm。

- 14 -

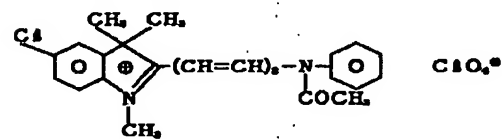
実施例6

(1-メチル-3,3-ジメチル-5-クロロインド
-1'-β-エトキシエチル-3',3'-ジメチル-5'-
クロロインド-2:2'-ヘプタメチンシアニンバ
ークロレート



の製造

原料の1つである2-(6'-アセトアニリノヘキサ
1'3'5'-トリエニル)-1,3,3-トリメチル-5-クロ
ロインドレニウム パークロレート



は次のように合成した。

1,2,3,3-テトラメチル-5-クロロインドレニ
ウム パークロレート29.6g、1-アニリノ-5-

アニリノ-ベンター-1,3-ジエン塩酸塩29.6g、酢
酸ナトリウム8.2gと無水酢酸250mlを90-100℃で1
時間反応させた。冷却後、析出した結晶を濾取し、
結晶を水洗後、メタノール、クロホルム又はア
セトンで数回洗浄した。収量18.3g、融点163-165℃。

また、もう一方の原料である1-β-エトキシエ
チル-3,3-ジメチル-5-クロロインドレニウムバ
ークロレートは次のように合成した。

2,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニン9.89g
とp-トルエンスルホン酸エトキシエチル13.43gを
110-120℃で8時間反応させた。反応後、水500ml
を加え、不溶分を除去した。この溶液に、過塩素
酸ナトリウム6.73gを溶解した水溶液を、加えた。
析出した赤色のタール物をデカントで採取し、よ
く水洗し、乾燥した。このタール物を反応に使用
する。

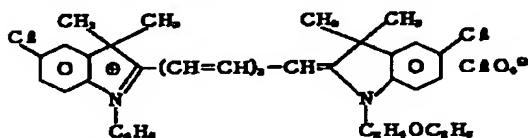
上記で得た2-(6'-アセトアニリノヘキサ
1'3'5'-トリエニル)-1,3,3-トリメチル-5-
クロロインドレニウム パークロレート2.8gと1-
β-エトキシエチル-3,3-ジメチル-5-クロロ

- 15 -

インドレニウムパークロレート2.0gをn-ブタノ
ール40ml中に分散させながら加熱する。80℃で酢
酸ナトリウム0.5gを加えた後、90-100℃で2時間
反応させた。反応後、析出した結晶を濾取し、熱
メタノールでよく洗浄した。収量1.5g、157℃で
斜状に金属光沢を帯び、163-165℃で溶解した。

実施例6

(1-ブチル-3,3-ジメチル-5-クロロインド-1'-β
-エトキシエチル-3',3'-ジメチル-5-クロロイ
ンド-2:2'-ヘプタメチンシアニンパークロレート



の製造

実施例1で得た2-(6'-アセトアニリノヘキサ
-1'3'5'-トリエニル)-1-ブチル-3,3-ジ
メチル-5-クロロインドレニウム パークロレ
ート5.5gと1-エトキシエチル-2,3,3-トリメ
チル-5-クロロインドレニウム パークロレート3.6g

- 16 -

をn-ブタノール50ml中に分散させながら加熱する。
80℃で酢酸ナトリウム1.0gを加えた後、90-100℃
で2時間反応させた。反応後、析出した結晶を濾
取し、熱メタノールでよく洗浄した。収量0.7g、
融点167-169℃。この温度で金属光沢を帯びると
同時に溶解した。

次に本発明のシアニン色素が光学的情報記録媒
体の材料として優れていることを具体的に説明す
るため、以下に応用例を示す。

応用例1

実施例1のシアニン色素をメタノールと1,2-ジ
クロルエタンの混合溶液(体積比1:1)に溶解して1
重量%の溶液とした。その溶液をアクリル基版上
にスピナー塗布させて、乾燥させて厚さ450Åの
記録層を得た。

この記録媒体に、波長790nmの半導体レーザー
を用い、ビーム径1.54μmに調速1.2m/secで0.7MHz
の信号を記録した。この記録部に微細なレーザー
光をあて信号を再生したところ、C/Nの初期値は5
7dBであった。次にこの記録媒体を70℃のオーブ

ン中で40日間放置した後、再び信号を再生したところ、C/N値は48dBであった。

応用例 2

実施例3のシアニン色素をメタノールと1,2-ジクロルエタンの混合溶媒(体積比1:1)に溶解して、以降は応用例1と同様に実験した。C/Nの初期値は55dB、保存試験後のC/N値は49dBであった。

応用例 3

実施例4のシアニン色素を1,2-ジクロルエタンに溶解して、以降は応用例1と同様に実験した。C/Nの初期値は55dB、保存試験後のC/N値は49dBであった。

応用例 4

実施例5のシアニン色素を1,2-ジクロルエタンに溶解して1重量%の溶液とした。その溶液をアクリル基版上にスピナー塗布させて、乾燥させて厚さ500Åの記録層を得た。この記録媒体に、以降は応用例1と同様に実験した。C/Nの初期値は53dB、保存試験後のC/N値は49dBであった。

応用例 5

実施例6のシアニン色素をメタノールに溶解して、以降は応用例4と同様に実験した。C/Nの初期値は54dB、保存試験後のC/N値は48dBであった。

以上のように本発明のシアニン色素は、光学的情報記録媒体の材料として従来の色素に比べて大幅に特性が優れ、また工業的に多くの利点を有するものである。

特許出願人 株式会社 リ コ ー
代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明
(ほか1名)